

## 20. *Ueber Elasticität von Gelatinelösungen;* *von Erwin Fraas.*

### § 1. Einleitung.

Bei Untersuchung der elastischen Verhältnisse, insbesondere der elastischen Nachwirkung, ist es, um sichere, leicht deutbare Resultate zu erhalten, wesentlich, dass die untersuchten isotropen Körper wirklich homogen und isotrop sind. Dies ist bei Metallen bekanntlich kaum zu erreichen. Glas und Kautschuk sind ihrer Zusammensetzung nach keine einfachen Substanzen.

Ich habe daher auf Anregung von Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann unternommen, zu untersuchen, in wie weit sich Mischungen von Gelatine mit Wasser, d. h. Substanzen von homogener und bestimmter Beschaffenheit, zu solchen Untersuchungen eignen.

Einzelne Versuche hierüber liegen von R. Maurer<sup>1)</sup> vor, die jedoch ein anderes Ziel verfolgten.

Zunächst wollte ich den Einfluss der Concentration von Gelatinelösungen auf die Elasticitätscoefficienten untersuchen.

Gleich bei den Vorversuchen zeigte sich aber, dass vor Allem ein anderer wichtiger Einfluss studirt werden müsse, der bisher fast ganz ausser Rechnung geblieben war.

Messungen an frisch hergestellten Gelatinelösungen lieferten nämlich auffällig schwankende Werthe für die Elasticitätscoefficienten; sie zeigten Abweichungen, die unmöglich auf Fehlern in der Beobachtungsmethode beruhen konnten.

Der Grund war, dass frisch hergestellte Lösungen gleich nach dem Erkalten und Erstarren gar keinen bestimmten Endzustand darstellen, sondern dass dieselben nach dem Erkalten bei constanter Temperatur mit der Zeit ganz bedeutende Aenderungen erfahren.

Die Erforschung dieser Veränderungen musste die erste Aufgabe sein.

---

1) R. Maurer, Wied. Ann. 28. p. 628. 1886.

Erst nach ihrer Klarlegung konnten Untersuchungen über den Einfluss der Concentration angestellt werden, sowie über den Einfluss, den ein Zusatz von verschiedenen Substanzen Nichtelektrolyten und Elektrolyten zu den Gelatinelösungen auf ihre Elasticitätsverhältnisse ausübt, und endlich die Elasticitätscoefficienten selbst bestimmt werden.

Bekanntlich sind alle Gestaltsänderungen an einem isotropen festen Körper durch zwei Grössen bestimmt, z. B. durch den Elasticitätscoefficienten  $\epsilon$ , und das Verhältniss  $\mu$  von Quervertraction zu Längsdilatation für unendlich kleine Gestaltsänderungen.

Hr. Prof. E. Wiedemann<sup>1)</sup> und später Maurer<sup>2)</sup> haben für wässrige Gelatine gezeigt, dass das Volumen bei den Dehnungen keine Veränderung erfährt, dass also  $\mu = 0,5$  ist.

Versuche am Schlusse dieser Arbeit bestätigen dieses Resultat sowohl für reine Gelatinelösung, wie auch für den Fall, dass verschiedene Substanzen den Lösungen zugefügt wurden.

Zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften der Gelatinelösungen genügte daher die Ermittlung des Elasticitätscoefficienten.

## § 2. Apparat und Beobachtungsmethode.

### a) Herstellung der Lösungen.

Zur Herstellung der Gelatinelösungen wurden abgewogene Mengen von reinster weisser Gelatine in Glaskölbchen von 100 ccm gebracht und bis zum Aichstrich am Flaschenhalse mit Wasser übergossen. Das Kölbchen wurde im Wasserbade, oder, um möglichst alle Luftblasen zu entfernen, im Salzwasserbade erhitzt, und die Gelatine unter fortgesetztem Rühren mit einem Glasstabe gelöst. Die bei den späteren Versuchen der Gelatine zugesetzten Substanzen wurden in abgewogenen, resp. abgemessenen Mengen in die Kölbchen gebracht, zunächst in Wasser gelöst und dann erst die Gelatine zugefügt, und das Kölbchen bis zur Marke aufgefüllt. Die zu untersuchenden Bänder und Stangen wurden erst gegossen, wenn die Lösungen klar, homogen und frei von Luftblasen waren.

1) E. Wiedemann, Verhandl. d. physik. Gesellschaft. p. 45. Berlin, 24. October 1884.

2) R. Maurer, Wiedem. Ann. 28. p. 628. 1886.

Etwa verdampfendes Wasser wurde kurz vor dem Giessen durch Aufgiessen mit gleich heissem Wasser bis zur Marke wieder ersetzt.

b) Herstellung der Gelatinebänder und Stangen.

Die bei den ersten Vorversuchen verwendeten, in viereckigen gläsernen Trögen gegossenen Bänder von ca. 2 cm Breite, 3 cm Dicke und 25 cm Länge eigneten sich nicht zu genauen Messungen. Insbesondere trockneten die Kanten schnell ein und wurden hart; bei selten constantem Zustand trat an ihnen leicht ein Reißen des Bandes ein. Ferner war infolge der Art der Herstellung der Querschnitt für jedes Band ein anderer und musste jedes Mal neu ermittelt werden. Alles das wurde vermieden bei Anwendung von cylindrischen Stäben, die in Hohlformen von stets gleichem kreisförmigen Querschnitt folgendermaassen hergestellt waren. Messingröhren vom Radius  $r = 7,85$  mm und der Länge  $l = 30$  cm wurden ihrer Längsrichtung nach in zwei Hälften zerschnitten. Vermittelst einiger übergeschobener Drahtringe wurden sie wieder zusammengefügt, mit Papierstreifen verklebt, an einem Ende mit einem Kork geschlossen und vertical aufgestellt. Um das Ankleben der Gelatine im Innern zu vermeiden, waren die Innenwände vorher mit Olivenöl eingerieben. In diese Formen wurden die Lösungen gegossen. Die nach dem Erkalten aus den auseinander genommenen Formen erhaltenen Stangen hatten eine vollkommen glatte Oberfläche. Sie hatten alle den gleichen Querschnitt 193,6 qmm und wurden mit Nummern I, II, III... versehen.

c) Beobachtungsmethode.

Die Elasticitätscoefficienten wurden durch Dehnungsbeobachtungen bestimmt. Bekanntlich ist die Dehnung  $\lambda$  eines Stabes vom Querschnitt  $q$  und der Länge  $L$  unter dem Einfluss einer Kraft  $P$

$$\lambda = \epsilon \cdot \frac{PL}{q},$$

wo  $\epsilon$  den Elasticitätscoefficienten bedeutet. Hat, wie bei den folgenden Versuchen,  $L$  und  $q$  stets denselben Werth, so sind für gleiche dehnende Gewichte die Elasticitätscoefficienten den Dehnungen proportional, und man kann diese selbst den Betrachtungen zu Grunde legen.

## d) Apparat.

Der Apparat war folgender: An einer der festen Mauern des Institutes war ein Holzkasten *X* mit Glasthür *G* befestigt (Fig. 1). Neben dem eisernen Hauptträger *T*, welcher einmal den Kasten trug und ferner zum Aufhängen der Gelatinestangen benutzt wurde, stand vertical eine in Millimeter getheilte Spiegelglasscala *S*. Auf derselben spielten als Indices zwei feine Nadeln *J*, die in einem gegenseitigen Abstände von 180 mm senkrecht zur Längsaxe in die Gelatinestangen eingesteckt waren, und zwar in möglichst gleichen Abständen

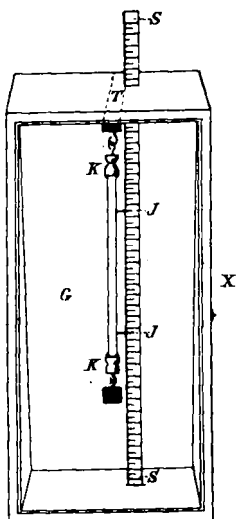


Fig. 1.

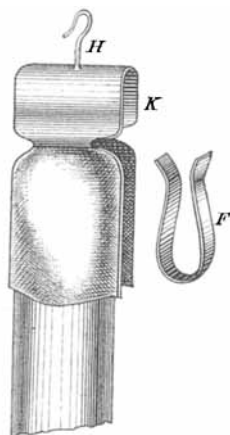


Fig. 2.

von den Enden. Es liessen sich diese Längen und ihre Veränderungen bei der Belastung auf 0,1 mm ablesen.

Um ein schnelles und sicheres Aufhängen der Gelatinestangen an den Träger, sowie der dehnenden Gewichte an die Enden der Stangen, zu erreichen, diente folgende Vorrichtung. Je eine, mit einem Aufhängehaken *H* versehene Messingklammer *K* umfasste jedes Ende der Gelatinestange mit ihren halbkreisförmigen Hälften, und wurde durch eine Uförmig gebogene Messingfeder *F* zusammengehalten.

In der so entstehenden cylindrischen Höhlung, deren Innenfläche etwas rauh gefeilt war, waren die Stangen mit

allseitigem gelinden Druck festgehalten. Alle scharfen Ränder waren umgebogen, um ein Einschnelden zu vermeiden. (Fig. 2.) Etwaiger Wasserverlust durch Verdunstung während der Beobachtung wurde dadurch vermieden, dass der Beobachtungskasten immer mit Filterpapier ausgeschlagen und dasselbe befeuchtet wurde.

e) Fehlerquellen.

Da es sich zunächst nur um relative Messungen handelte, war es nicht nöthig, auf die Dehnungen der Stangen durch ihr Eigengewicht Rücksicht zu nehmen, da alle Versuche bei genau gleichen Stellungen der Nadeln *JJ* stattfanden, und da die specifischen Gewichte der Stangen nahezu gleich waren, wie die folgende Tabelle zeigt. In derselben giebt die erste Verticalcolumnne den Procentgehaltn der Lösungen p Gelatine in Gramm, d. h. die Anzahl Gramm Gelatine in 100 ccm, die zweite die nach der hydrostatischen Methode bestimmten spec. Gewichte der betreffenden Lösungen bei  $t = 18^{\circ}6$  und  $b = 735$  mm, und die dritte die Schmelzpunkte  $t$ , derart bestimmt, dass in Reagensgläschen befindliche erstarrte geringe Mengen der verschiedenen Gelatinelösungen, mit einer Quecksilberschicht von ca. 1—2 cm Höhe bedeckt, im Wasserbade soweit erhitzt wurden, bis das Quecksilber die erweichte Lösung verdrängend zu Boden sank. Die angegebenen Temperaturen wurden an einem in das stets umgerührte Bad hineintauchenden Celsius-thermometer, welches in  $0,2^{\circ}$  getheilt war, abgelesen.

<i>p</i>	<i>S</i>	<i>t</i>
5	1,01	31,2° C.
10	1,02	32,25
20	1,05	33,8
30	1,07	35,2
40	1,09	38
50	1,10	40,2

Eine weitere Fehlerquelle konnte in dem Wasserverlust liegen, welchen die Stangen durch Verdunstung erlitten. Es ist bei der Beschreibung des Apparates angegeben, wie ich mich dagegen während der Beobachtung schützte. Zwischen je zwei Beobachtungen wurde jede Stange in die Form zurückgebracht und geschlossen aufbewahrt. Besondere Versuche zeigten, dass der Einfluss der Wasserverdunstung auf ein Minimum beschränkt war.

## § III. Versuche und Beobachtungsreihen.

## 1. Zeitliche Veränderung der Elasticität der Gelatinestangen nach dem Giessen.

Wie schon erwähnt, hatten die Vorversuche einen sehr grossen Einfluss der Zeit, die seit Herstellung der Gelatinestangen I, II . . . VI verflossen war, auf die Elasticität derselben ergeben. Die Art und der Verlauf dieses Einflusses sollte zunächst nach verschiedenen Richtungen hin untersucht werden. Dazu wurden 6 Gelatinestangen aus gleichlange gekochter, 20proc. Gelatinelösung (20 gr in 100 ccm) zu gleicher Zeit gegossen. Die Beobachtungen wurden von Stunde zu Stunde angestellt, doch so, dass jede folgende Stange eine Stunde später aus der Form genommen wurde, als die vorhergehende.

Die Resultate dieser Beobachtungsreihe enthält Tabelle I. In derselben stehen, wie in allen folgenden, in der ersten wagerechten Reihe  $\tau$  die Stunden, die zur Zeit der Beobachtung seit dem Giessen verflossen sind. Die weiteren Horizontalreihen geben die erhaltenen Dehnungen in Millimetern. Die Belastung war stets 0,05 kg.

Tabelle I.

$\tau$	1	2	3	4	5	6	7	24
I	12,5	7,5	7	7	6,5	6,5	6	5
II		6,75	6,5	6	5,5	5,3	5	4
III			6,5	6,5	6,5	6	6	5
IV				6,5	6,5	6	6	5
V					6,5	5,5	5,5	4,5
VI						6	6	5

Aus den Zahlen ergibt sich, dass die Dehnung mit der Zeit nach dem Giessen rasch abnimmt; ferner, dass es so gut wie gleichgültig ist, ob man Stangen untersucht, die schon früher zu einem Versuche gedient hatten, oder eine Stange frisch aus der Form herausnimmt.

Um den Verlauf dieser Erscheinung in den ersten zwei Stunden, in denen die Abnahme der Verlängerungen besonders gross war, genauer zu verfolgen, wurden Versuche kürzere Zeit nach dem Giessen und in kleineren Intervallen angestellt. Sechs, in gleicher Weise wie vorher hergestellte Stangen wurden von Viertel- zu Viertelstunde beobachtet. Sie lieferten die in Tabelle II mitgetheilten Zahlen. Das Zeichen  $\times$  bedeutet,

dass zu den entsprechenden Zeiten die Stangen noch zu weich waren, als dass man sie hätte untersuchen können.

Tabelle II.

$\tau$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	1	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$	2	19
I	×	×	19	11	9	8	7	7	5
II				12,5	9	8	7	7	4,5
III					9,5	8	7	7	4,5
IV						8	7,5	7	4,5
V							7	7	4,5
VI								7	5

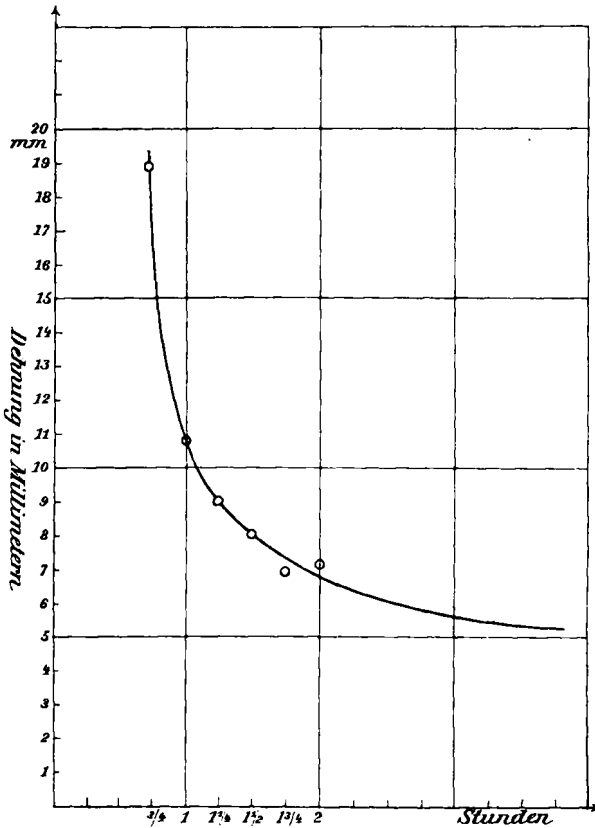


Fig. 3.

Aus den Zahlen der Tabelle II und der nach ihnen entworfenen Curve (Fig. 3) ergibt sich, dass der Abfall der Dehnung am gröss-

ten ist in den ersten Stunden nach der Herstellung, dass er sich aber weiterhin asymptotisch einem constanten Werth nähert.

Ganz dasselbe Resultat ergab die Untersuchung von Gelatinelösungen verschiedenster Concentration, wie die folgende Tabelle IIa zeigt. Die Columnne  $p$  giebt wieder den Procentgehalt der Lösungen an Gelatine, d. h. die Anzahl Gramme Gelatine 100 cbcm Lösung.

Tabelle IIa.

$p$	$\tau$	1	17	24	48	72
5	I	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$
10	II	$\times$	18,5	18,5	18	16,5
20	III	11,5	5,5	5	5	4,5
30	IV	7	3	3	2,5	2,5
40	V	4	2	2	2	2
50	VI	2,5	1	1	1	1

Mit der Concentration nimmt, wie zu erwarten, die Dehnbarkeit im ganzen ab. Mit zunehmender Concentration scheint ausserdem die Erreichung des Endzustandes immer schneller stattzufinden.

Hatten diese Versuche gezeigt, dass mit der *Zeit* nach dem Erstarren wesentliche Aenderungen in den Elasticitätsverhältnissen von Gelatinelösungen eintraten, so liess sich vermuthen, dass für den Gang dieser Aenderungen auch die *Dauer des Erhitzens* der Lösungen vor dem Giessen, sowie die *Temperatur*, bei der das Lösen der Gelatine stattgefunden hatte, von Einfluss sein würde. Während die bisher beschriebenen Lösungen  $\frac{1}{2}$  Stunde vor dem Giessen gekocht worden waren, so entsprechen die in der folgenden Tabelle III gegebenen Resultate Stangen, deren Lösungen  $t$ -Stunden gekocht hatten.

$p$  gibt wieder und ebenso auch in allen folgenden Tabellen, die Gramm Gelatine in 100 cbcm Lösung.

Tabelle III.

$p$	$t$	$\tau$	1	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$	2	$2\frac{1}{4}$	18
20	$\frac{1}{2}$	I	12,5	10	7,5	7,5	7	6,5	4
20	$\frac{3}{4}$	II	15	10	8	8	7		4,5
20	1	III	15	11	8	8			4,5
20	$1\frac{1}{4}$	IV	16,5	11	9				5
20	$1\frac{1}{2}$	V	16	11					5
20	$1\frac{3}{4}$	VI	18,5	12					5



Hieraus ergibt sich eine unverkennbare Zunahme der Dehnbarkeit mit der Zeit des Kochens. Lösungen, die sechs Stunden anhaltend gekocht waren, zerrissen schon unter ihrem Eigengewicht, konnten also nicht beobachtet werden. Noch nach 168 Stunden waren dieselben nicht so fest, dass man sie hätte beobachten können.

Umgekehrt musste eine möglichst schwache Erhitzung und Einschränkung der Zeit des Kochens eine Zunahme der Festigkeit ergeben.

Zu Versuchen hierüber wurden einmal 3 Lösungen (I—III) so hergestellt, dass entsprechende Mengen Gelatine mit dem Lösungswasser bis auf etwa 50° C erhitzt und dann gegossen wurden, ferner zwei Lösungen IV und V zunächst in der früher angegebenen Weise, durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Kochen im Wasserbade, und dann erkalten gelassen. Nach ca. 24 Stunden, wo sie den ersten Versuchen nach einen constanten Zustand erreicht hatten, wurden sie ebenfalls durch ganz mässiges Erwärmen über ihren Schmelzpunkt gelöst und zu Stangen gegossen. Die folgende Tabelle IV lässt keinen Unterschied in den Dehnungen erkennen, beide Behandlungsweisen der Lösungen sind mithin von gleichem Einfluss.

Ein Vergleich der Werthe dieser Tabelle mit den in Tab. I und II enthaltenen zeigt, dass, wie zu erwarten, die Dehnungen bei den letzten Versuchen von vornherein geringere, die erreichten constanten Endwerthe nicht sehr verschieden voneinander sind. Der Abfall der Dehnungen verläuft bei den vor dem Giessen nur schwach erhitzten Lösungen weniger stark, als bei den stark erhitzten.

Tabelle IV.

p	$\tau$	$\frac{3}{4}$	1	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$	2	22
20	I	—	8	7,5	6,5	6	6	
20	II	—		7,5	6,5	6	6	
20	III	—			6,5	6	6	
20	IV	9,5	7,5	7	6,5	6	6	4
20	V	—	7	6,5	6,5	6	6	4,5

Aus den bisherigen Versuchen ergibt sich das wichtige Resultat: *Aus wässerigen Gelatinelösungen hergestellte elastische Stangen erreichen vergleichbare elastische Zustände frühestens 24 Stunden nach dem Erstarren.*

## 2. Einfluss des Zusatzes von in Wasser löslichen Substanzen zu der Gelatine.

Anschliessend an diese Versuche mit wässerigen Gelatinelösungen habe ich untersucht, in welcher Weise ein Zusatz von verschiedenen Körpern die Dehnungen modificirt.

Es wurden zugesetzt:

- a) Kochsalz,
- b) Glycerin,
- c) Rohrzucker,
- d) Gummi arabicum.

Die Lösungen wurden, wie oben p. 6 angegeben, unter  $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen im Wasserbade hergestellt. In den Tabellen ist  $p$  der Gehalt an Gelatine,  $\nu$  der Gehalt an zugefügter Substanz in Gewichtsmengen,  $v$  der Gehalt an zugefügter Substanz in Raumtheilen auf 100 cbcm Lösung.  $\times$  bedeutet wieder, dass eine Beobachtung wegen zu geringer Festigkeit der Stangen nicht vorgenommen werden konnte.

## a) Kochsalzzusatz.

Tabelle V.

$p$	$\nu$	$r$	$\frac{s}{4}$	1	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$	2	$2\frac{1}{4}$	18	24	42	91
20	5	I	$\times$	$\times$	ca. 28	23,5	16,5	15,5	14	8	8	6,5	5,5
20	5	II	$\times$	$\times$	$\times$	20	16,5	14	13,5	7	7,5	7	5,5
20	10	III	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	12	12	10	8
20	10	IV	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	12	12	9	8
20	15	V	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	19	18,5	14	10
20	15	VI	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	$\times$	17,5	17,5	13	9,5

Die Festigkeit nimmt mit dem Zusatz von Kochsalz in hohem Grade ab. Erst 18 Stunden nach dem Erstarren liessen sich Stangen mit 10 Proc. NaCl überhaupt beobachten. Die Abnahme der Dehnung mit der Zeit und die asymptotische Annäherung an einen constanten Werth ist auch hier, wie bei allen folgenden Beobachtungen, an jeder einzelnen Stange zu verfolgen. Ein zunehmender Zusatz von Kochsalz bewirkte schliesslich bei 20 Proc. Gehalt, dass die Stangen unter ihrem Eigengewicht zerrissen. Auch nach 5 und 9 Tagen hatten sie noch keine messbare Festigkeit erlangt.

Im Anschluss an diese Versuchsreihe a, wie an alle folgenden b, c und d untersuchte ich, ob ebenfalls wie bei den Stangen IV und V der Tab. IV eine schnellere Abnahme der Dehnungen in den ersten Stunden nach dem Giessen stattfände, wenn die Lösungen nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen erkaltet und nach 24 Stunden bei möglichst niedriger Temperatur wieder gelöst waren.

Die Zusammensetzung der Lösungen für Tab. Va ist dieselbe wie für V.

Tabelle Va.

$p$	$\nu$	$\tau$	2	$2\frac{1}{4}$	$2\frac{1}{2}$	3	$3\frac{1}{2}$	4	21	70
20	5	I	11,5	11	11	9,5	9	9	6	5
20	10	II	18,5	18	15	15	14	14	9	7
20	15	III	×	×	35	29	28,5	28	14	9,5

Die Zahlen bestätigen im Vergleich mit Tab. V, dass auch hier bei geringerer Erwärmung vor dem Giessen sowohl die Verlängerungen im Ganzen, als auch die Abnahmen der Dehnungen selbst kleiner sind.

## b) Glycerinzusatz.

Ein sehr bemerkenswerthes Resultat liefert die Untersuchung der Lösungen, die im Uebrigen wie die wässerigen Lösungen der Tab. I und II hergestellt waren, in denen nur ein Theil des Lösungswassers durch Glycerin ersetzt war, und zwar waren in 100 ccm Lösung  $v$ -Volum-Glycerin enthalten.

Tabelle VI.

$p$	$v$	$\tau$	1	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{2}$	17	25	47
20	3,9	I	12	9	7,5	4	4	4
20	3,9	II	12,5	8,5	7,5	4	4	4
20	7,8	III	10	7,5	6,5	4	4	4
20	7,8	IV	10,5	8	6,5	4	4	4
20	11,7	V	8,5	7,5	6,5	4	4	4
20	11,7	VI	8,5	7,5	6,5	4	4	4

Tabelle VII.

$p$	$v$	$r$	1	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$	2	18	24	93
20	20	I	12,5	9	8	7,5	7	4	4	4
20	20	II	10	8,5	8	7	7	4	4	4
20	30	III	8,5	8	7,5	7	7	4	4	4
20	30	IV	8	7,5	7	7	6,5	4	4	4
20	40	V	8,5	7,5	7	7	6,5	4	4	4
20	40	VI	8,5	8	7,5	7	6,5	4	4	4

Tabelle VIII.

$p$	$v$	$r$	1	$1\frac{1}{2}$	2	20	144
20	50	I	11,5	8,5	8	5,5	4,5
20	50	II	10,5	8	7,5	5,5	4,5
20	60	III	9,5	8	7,5	5	4,5
20	60	IV	9,5	8	7,5	5	4
20	70	V	9,5	8	7	5	4
20	70	VI	9,5	8	7	5	4,5

Genau wie bei wässrigen Lösungen nimmt auch hier die Dehnung in den ersten Stunden schnell ab und nähert sich asymptotisch einem Minimum.

Hätte man alle Stangen genau nach einer Stunde untersuchen können, so hätte sich auch für alle Stangen derselbe Werth ergeben. In den Tabellen zeigen die Dehnungen genau nach einer Stunde für die Lösungen mit  $v = 3,9$  (Tab. VI, 1),  $v = 20$  (Tab. VII, 1) und mit  $v = 50$  (Tab. VIII, 1) denselben Werth ca. 12.

Auch hier ergab die Untersuchung der verschiedenen Lösungen der Tab. VI und VII, welche wie die für die Tab. Va vor dem Giessen verschieden hoch und lange erhitzt waren, dasselbe Resultat wie dort. (Vgl. Tab. VIa und VIIa.)

Tabelle VIa.

$p$	$v$	$r$	1	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$	2	$2\frac{1}{4}$	6	29
20	3,9	I	10	8,5	7,5	7	6,5	6,5	5	4
20	7,8	II	9	8,5	7,5	7	6,5	6,5	5	4
20	11,7	III	8	7,5	6,5	6	6	6	5	4

Tabelle VIIa.

$p$	$v$	$r$	1	3	5	22	73
20	20	I	9,5	6	5,5	4	4
20	30	II	7,5	5,5	5,5	4	4
20	40	III	7	5,5	5,5	4	4

Als Schlussresultat dieser Untersuchungen der mit Glycerin versetzten Lösungen ergibt sich aus einem Vergleich der Tabellen VI bis VIII mit I.: *Ersetzt man das Wasser in wässerigen Gelatinelösungen durch Glycerin und zwar selbst in so grossen Mengen, als es, ohne die Löslichkeit der Gelatine überhaupt zu verhindern, möglich ist, so bleiben die Endwerthe der Dehnungen die gleichen; der Elasticitätscoefficient hängt also nur von der in der Volumeneinheit enthaltenen Menge Gelatine ab.*

## c) Rohrzuckerzusatz.

Auch Zusatz von Rohrzucker scheint keinen Einfluss auf die Elasticitätsverhältnisse der Gelatinelösungen zu haben, wie die Zahlen der Tab. IX ergeben.

Tabelle IX.

$p$	$v$	$r$	1	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{4}$	2	42
20	5	I	15,5	11	9	8	8	4,5
20	5	II	13,5	10,5	9	8	8	4
20	10	III	13	10	9	8	7,5	4
20	10	IV	12,5	10	8,5	8	7,5	4
20	15	V	11,5	9,5	8	8	7,5	4
20	15	VI	10,5	9	8	7,5	7	4

Die Endwerthe sind, wie aus der Tabelle ersichtlich, die gleichen wie bei wässerigen Lösungen.

Dass auch hier verschieden langes Erhitzen der verschiedenen Lösungen etc., wie es für die Tab. IV (Stange IV und V), Va, VIa und VIIa dasselbe Resultat ergibt, zeigen die Werthe der Tabelle IXa.

Tabelle IXa.

$p$	$v$	$r$	1	$1\frac{1}{2}$	2	6	23,5
20	5	I	9,5	8	6,5	5,5	4,5
20	10	II	8,5	7,5	6,5	5,5	4,5
20	15	III	8,5	7,5	6,5	5,5	4,5

Also auch für zuckerhaltige Lösungen von Gelatine, die eine halbe Stunde gekocht, erkalten gelassen und nach 24 Stunden bei ca. 50° wieder gelöst und danach gegossen worden waren, sind die elastischen Dehnungen in den ersten Stunden geringere und die schliesslich erreichten gleich denen wässriger Gelatinelösungen, welche eine gleiche Behandlung vor dem Giessen erfahren hatten.

d) Gummi-arabicum-Zusatz.

Bei Zusatz von Gummi arabicum ist ebenfalls kein Einfluss auf die Elasticitätsverhältnisse der Gelatinelösungen zu erkennen. Das bestätigt die Tabelle X, deren Lösungen genau denen von IX entsprechen.

Tabelle X.

$p$	$\nu$	$\tau$	$1\frac{1}{2}$	2	3	5	21	28	46	52
20	5	I	9	8	7	6	5	5	5	5
20	5	II	8	7,5	6,5	6	4,5	4,5	4	4
20	10	III	8,5	7,5	6,5	6	4,5	4,5	4,5	4
20	10	IV	8	7,5	6,5	6	4,5	4,5	4	4
20	15	V	8,2	8	7	6,5	5	5	5	4,5
20	15	VI	8	8	7	6	5	4,5	4,5	4,5

Die Dehnungen sind genau dieselben wie bei I und ebenfalls die schliesslich erreichten Endwerthe wenig voneinander verschieden.

Die Art der Behandlung der Lösung vor dem Giessen, wie sie bei allen mit a überschriebenen Tabellen bis jetzt zur Anwendung gekommen war, wurde auch auf diese letzten Lösungen mit Zusatz von Gummi arabicum angewendet.

Tabelle Xa.

$p$	$\nu$	$\tau$	4	6	24	30
20	5	I	6	5,5	4	4
20	10	II	5,5	5	4	4
20	15	III	6	5,5	4	4

Auch hier ist derselbe Einfluss nicht zu verkennen.

Als Gesamtergebnis dieses Abschnittes, welcher die Abhängigkeit der Elasticität gelatinöser Lösungen vom Zusatz

von Kochsalz, Glycerin, Rohrzucker und Gummi arabicum untersuchen sollte; ergibt sich:

*Kochsalz verringert in hohem Grade die Elasticität und Festigkeit der Gelatinelösungen* (dasselbe Resultat haben andere Metallchloride wie  $\text{KCl}$  und  $\text{CaCl}_2$  ergeben).

*Glycerin, Rohrzucker und Gummi arabicum ersetzen innerhalb der durch die Lösungsverhältnisse gesteckten Grenzen, soweit das elastische Verhalten in Frage kommt, in wässerigen Gelatinelösungen ohne Aenderung der Elasticitätsverhältnisse das Lösungswasser.*

### 3. Die endgültigen Elasticitätsconstanten.

#### a) Die Elasticitätscoefficienten.

Nachdem die früheren Versuche gezeigt hatten, dass, wenn überhaupt, nach etwa 24–28 Stunden nach dem Erstarren die Dehnungen von Gelatinestangen einen Endwerth annehmen, konnten wir aus diesen die Endwerthe der Elasticitätscoefficienten berechnen.

Die Tabelle ergibt dieselben für die verschiedenen untersuchten Lösungen.

Die erste Verticalcolumnne  $A$  giebt die Art der Lösung, die zweite den Gehalt  $p$  an Gelatine in 100 ccm, die dritte den Gehalt  $\nu$  der Zusätze in Grammen in 100 ccm, die vierte den Gehalt  $v$  ccm in 100 ccm, die fünfte das Mittel  $\lambda$  aus den schliesslich erreichten Endwerthen, und endlich die letzte die daraus berechneten Elasticitätscoefficienten  $\epsilon$ .

$A$	$p$	$\nu$	$v$	$\lambda$	$\epsilon$
Reine Gelatinelösung	10	—	—	16,5	354,9
" "	20	—	—	4,1	90,24
" "	30	—	—	2,5	53,76
" "	40	—	—	2	44,01
" "	50	—	—	1	21,51
Lösung mit Salz	20	5	—	5,5	118,3
" " "	20	10	—	8	171,8
" " "	20	15	—	9,75	209,7
Lösung mit Glycerin	20	—	3,9–70	4,1	90,24
Lösung mit Rohrzucker	20	5–15	—	4,1	90,24
Lösung mit Gummi arab.	20	5–15	—	4,3	92,49

Es ergibt sich aus der Tabelle, dass die Elasticitäts-coefficienten reiner Gelatinelösungen mit Zunahme des Gehaltes an Gelatine abnehmen, und zwar ist die Abnahme am grössten bei den weniger concentrirten Lösungen. Für die Lösung mit 20 g Gelatine in 100 ccm ist der Elasticitäts-coefficient fast nur  $\frac{1}{4}$  von dem für die 10 g Gelatine in 100 ccm Lösung. Die Curve für die Abnahme der Elasticitäts-coefficienten bei Zunahme der Concentration würde demnach zuerst ganz steil abfallen und hernach asymptotisch einem Minimum nähern.

Genau denselben Verlauf würden die Curven der Elasticitäts-coefficienten für wässrige Lösungen von Gelatine mit Glycerin, Rohrzucker oder Gummiarabicumzusatz zeigen bei Zunahme des Gehaltes an Gelatine; denn die Werthe der Elasticitäts-coefficienten dieser drei Arten von Lösungen sind, unabhängig von der Menge der zugefügten Substanzen, bei einem Gelatinegehalt von 20 g in 100 ccm Lösung gleich dem reiner wässriger Gelatinelösung gleicher Concentration (20 g in 100 ccm Lösung).

Für die Lösungen mit Salzzusatz nimmt der Elasticitäts-coefficient entsprechend der Vergrösserung des Salzgehaltes zu. Die reciproken Werthe von  $\epsilon$  für wässrige Gelatinelösungen stimmen der Grössenordnung nach mit denen von Maurer<sup>1)</sup> berechneten Elasticitätsmoduln  $\epsilon$  überein, selbstverständlich bezogen auf dieselben Einheiten.

b) Verhältniss von Quercontraction zur Längsdilatation.

Es war in der Einleitung erwähnt, dass E. Wiedemann und Maurer bei wässriger Gelatine für das Verhältniss der Quercontraction zur Längsdilatation, für unendlich kleine Formänderungen, den Werth 0,5 gefunden hatten, und angegeben, dass dasselbe Resultat für eine Prüfung der hier untersuchten Lösungen in Aussicht gestellt war.

Es wurde die von Röntgen<sup>2)</sup> angewendete Methode benutzt.

Aus Glasscheiben und Glasstreifen wurde eine trogförmige Gussform zusammengesetzt, welche die Lösungen zu Bändern von 30 cm Länge, 10 cm Breite und 0,8 cm Dicke erstarrt lieferte. Die Enden der Bänder wurden in Klammern, analog

1) Maurer, Wied. Ann. 28. p. 628. 1886.

2) Röntgen, Pogg. Ann. 159. p. 601 ff. 1876.



den p. 8 beschriebenen, die nur entsprechend breit genommen wurden, geklemmt, und die Bänder dann wie früher aufgehängt. Auf die Mitte des ungedehnten Bandes wurde von einem Blatt Papier ab ein mit Hektographentinte vorgezogener Kreis vom Radius  $r = 20\text{ mm}$  nebst zwei senkrecht aufeinander ausgezogenen Durchmessern abgedrückt, sodass der eine der beiden Durchmesser in die Richtung der Dehnung, der andere senkrecht dazu lag. Man erhielt dadurch auf dem elastischen Bande die nebenstehende Figur klar abgezeichnet.

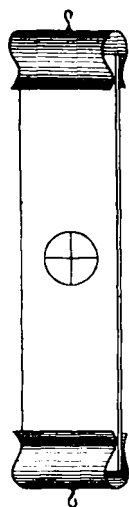


Fig. 4.

Bei der Dehnung eines elastischen Körpers wird bekanntlich jede unendlich kleine Kugel in ein Rotationsellipsoid verwandelt, dessen Rotationsaxe in die Richtung der Dehnung fällt. Dehnte man das oben erwähnte Gelatineband, so wurde aus dem aufgezeichneten Kreise eine Ellipse mit der Axe  $a$  in der Richtung der Dehnung, mit der Axe  $b$  in der Richtung senkrecht zu derselben.

Eine Kugel mit dem Radius  $r$  verwandelt sich daher in ein Rotationsellipsoid mit der Rotationsaxe  $a$  und der anderen Axe  $b$ . Ändert sich bei der Dehnung das Volumen nicht, so ist das Verhältniss von Quercontraction zur Längsdilatation  $= 0,5$ .

Ergiebt sich daher das Volumen der ursprünglichen Kugel vor der Dehnung gleich dem Volumen des Ellipsoids nach derselben, oder  $\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi ab^2$ , bez.  $r^3 = ab^2$ , so ist damit das Verhältniss von Quercontraction zur Längsdilatation zu 0,5 festgestellt.

Die folgenden Tabellen geben die beobachteten und die berechneten Daten wieder. In ihnen gibt die erste Vertical-column das dehnende Gewicht  $P$  in Grammen, die zweite die kleine Axe  $b$ , die dritte die grosse Axe  $a$  der Ellipse in Millimetern, die vierte das Product  $ab^2$  und die letzte die Differenz derselben gegen  $r^3 = 8000$ .

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dass innerhalb der Fehlerquellen  $ab^2 = r^3$  ist, d. h. dass wir für die untersuchten Lösungen den Werth der Quercontraction zur Längsdilatation zu 0,5 annehmen müssen.

Tabelle 1.

Wässrige Lösung mit 30 g Gelatine in 100 ccm.

$P$	$b$	$a$	$a b^2$	$d$
0	$r=20$	$r=20$	8000	0
200	19,8	20,6	8078	+ 78
400	19,6	21	8169	+ 169
600	19,4	21,6	8130	+ 130
800	18,5	22,8	7803	- 117
1000	18,2	23,6	7818	- 182

Tabelle 2.

Lösung mit 30 g Gelatine und 30 g Kochsalz in 100 ccm.

$P$	$b$	$a$	$a b^2$	$d$
0	$r=20$	$r=20$	8000	0
200	19,5	21	7984	- 16
400	18,9	22,7	8110	+ 110
600	18,3	23,5	7872	- 128
800	17,9	25,7	8235	+ 235
1000	17,1	26,9	7866	- 134

Tabelle 3.

Lösung mit 30 g Gelatine und 30 ccm Glycerin in 100 ccm.

$P$	$b$	$a$	$a b^2$	$d$
0	$r=20$	$r=20$	8000	0
200	19,6	20,8	7993	- 7
400	19	21	7582	- 418
600	18,9	21,5	7681	- 319
800	18,5	22	7530	- 470
1000	18	23	7452	- 548

## § 4. Theoretische Erwägungen.

Für die Erklärung des beobachteten Verhaltens der Gelatinelösungen lässt sich die von Pfeffer<sup>1)</sup> entwickelte Anschauung über den molecularen Aufbau der colloidalen Substanzen herbeiziehen. Nach W. Pfeffer bestehen diese Lösungen aus mehr oder weniger grossen Molecülcomplexen, sog. Tagmen.

Bei Aenderung des Wassergehaltes ändert sich die Constitution dieser Tagmen; bei Wärmezufuhr zerfallen sie in mehr oder weniger einfachere Complexe. Je grösser die Molecularcomplexe, umso grösser ist der Widerstand gegen eine

1) W. Pfeffer, Beibl. z. d. Ann. d. Phys. 2. p. 185.

Dehnung; Alles, was den Verfall begünstigt, setzt selbstverständlich die Elasticität der Gelatine herab. Die Molecülhaufen, die vorher zahlreich in einander übergriffen, sind in kleine Stücke zerfallen, wodurch der innere Zusammenhang der Lösungen bedeutend gelockert werden muss. Nach dem Erstarren findet wieder eine fortschreitende Vereinigung der Molecüle zu grösseren Gruppen statt, bis bei dem schliesslich erreichten Gleichgewichtszustande der constante Minimalwerth der Dehnung beobachtet werden kann.

Ein Zusatz eines Electrolyts vermindert bei seiner Jonisation die Tagmenbildung und setzt dementsprechend die Festigkeit bedeutend herab, während der Zusatz von Nicht-electrolyten oder anderen colloiden Substanzen keinen Einfluss auszuüben vermag. Dass bei den Electrolyten nicht eine einfache Wasserentziehung die Erscheinung bedingt, zeigt das abweichende Verhalten von Glycerin.

Am Schlusse sage ich meinem verehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann für die Anregung zu vorstehender Arbeit und seine stete Hülfe, sowie Hrn. Assistenten Dr. Simon für die freundliche Unterstützung mit Rath und That meinen wärmsten Dank, desgleichen Hrn. Privatdocenten Dr. Knoblauch.

Erlangen, Physikal. Institut, Juni 1894.

#### Berichtigungen.

- Bd. 53. (F. Kohlrausch u. Hallwachs.) p. 36. Z. 6  
 statt 0,08720 lies 0,08620.  
 p. 36 Z. 7 statt 0,03305 lies 0,03705.  
 p. 36 Z. 10 statt 991 lies 911.  
 p. 36 Z. 5 v. u. statt 2733 lies 2793.  
 p. 39 Z. 4 statt - 6,4 lies - 5,4.